PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C22B 3/18 — A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/06785

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Februar 2000 (10.02.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05272

(22) Internationales Anmeldedatum: 23. Juli 1999 (23.07.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 36 078.9 30. Juli 1998 (30.07.98) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HAHN-MEITNER-INSTITUT BERLIN GMBH [DE/DE]; Glienicker Strasse 100, D-14109 Berlin (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: ROJAS-CHAPANA, José [CL/DE]; Brunnenstrasse 129, D-13355 Berlin (DE). TRIBUTSCH, Helmut [DE/DE]; Alsenstrasse 24, D-14109 Berlin (DE).

(74) Anwälte: ZIEBIG, Marlene, K. usw.; Lützowplatz 11-13, D-10785 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, US, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

Aminosäuren

(54) Title: METHOD FOR LEACHING SULFIDE-CONTAINING MATERIALS WITH MICROORGANISMS AND USE OF SULPHUR-CONTAINING AMINO ACIDS IN LEACHING WITH MICROORGANISMS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR MIKROBIELLEN LAUGUNG VON SULFIDHALTIGEN MATERIALIEN UND VERWENDUNG VON SCHWEFELHALTIGEN AMINOSÄUREN BEI DER MIKROBIELLEN LAUGUNG

(57) Abstract

The inventions relates to an effective and environmentally friendly method for leaching sulfide-containing materials, especially sulphide ores such as e.g., pyrite, marcassite, chalkopyrite, bornite or covellin with microorganisms. The method is characterised in that sulphur-containing amino acids or their derivatives are added to the aqueous leaching liquid. The invention also relates to the use of sulphur-containing amino acids or their derivatives in the leaching of sulfide-containing materials with microorganisms, especially the leaching of pyrite.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein effektives und umweltschonendes Verfahren zur mikrobiellen Laugung von sulfidhaltigen Materialien, insbesondere von Sulfiderzen wie z.B. Pyrit, Markasit, Chalkopyrit, Bornit oder Covellin, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der wäßrigen Laugungsflüssigkeit schwefelhaltige Aminosäuren oder deren Derivative zugesetzt werden. Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von schwefelhaltigen Aminosäuren oder deren Derivaten bei der mikrobiellen Laugung sulfidhaltiger Materialien, insbesondere bei der Laugung von Pyrit.

Verfahren zur mikrobiellen Laugung von sulfidhaltigen Materialien und Verwendung von schwefelhaltigen Aminosäuren bei der mikrobiellen Laugung

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein effektives und umweltschonendes Verfahren zur mikrobiellen Laugung von sulfidhaltigen Materialien, insbesondere von Sulfiderzen wie z. B. Pyrit, Markasit, Chalkopyrit, Bornit oder Covellin, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der wäßrigen Laugungsflüssigkeit schwefelhaltige Aminosäuren oder deren Derivate zugesetzt werden. Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von schwefelhaltigen Aminosäuren oder deren Derivaten bei der mikrobiellen Laugung sulfidhaltiger Materialien, insbesondere bei der Laugung von Pyrit.

Die mikrobielle Laugung ist ein bekanntes Verfahren der Biohydrometallurgie zum Herauslösen von Metallen aus Erzen und anderen mineralischen Rohstoffen durch Einwirkung von Mikroorganismen. Eine zentrale Rolle im Chemismus der Erzlaugung spielen die obligat chemolithoautotrophen *Thiobacillus*-Arten wie *T.ferrooxidans* und *T.thiooxidans*, deren Energiequellen Sulfide, elementarer Schwefel und lösliche Thiosulfate sind, alternativ aber auch Eisen(II)-Ionen sein können. In jedem Fall führt die mikrobielle Einwirkung bis zum Sulfat. Beispielhaft sei hierzu US 2.829.964 erwähnt, das einen cyclischen Laugungsprozeß unter Verwendung von eisen-

oxidierenden Bakterien beschreibt. Hierbei wird das Erz mit einer bakteriell gewonnenen schwefelsauren Fe(III)-Sulfat-Lösung gelaugt. Danach werden Lauge und Gangart getrennt, der Metallgehalt der Lauge extrahiert und die Fe(II)-haltige Endlauge wieder bakteriell oxidiert.

In der Literatur werden auch eine Reihe von Verfahren zur Verbesserung der Erzlaugung, insbesondere zur Steigerung der Laugungsgeschwindigkeit, vorgeschlagen, die vor allem die Verwendung von oberflächenaktiven Substanzen vorsehen (D.W. Duncan, P.C. Trussell and C.C. Walden, Leaching of Chalcopyrite with *Thiobacillus ferroxidans*: Effect of Surfactants and Shaking, 1964, *Applied Microbiology*, 12(2) 122-126; I. Palencia, F. Carranza and J. Pereda, Influence of block Copolymers on the Microbiological Leaching of Pyrites by Discontinous Operation, 1984, *Tenside Detergents*, 21(2) 90-93; N. Wakao, M. Mishina, Y. Sakurai and H. Shiota, Bacterial Pyrite oxidation III. Adsorption of *Thiobacillus ferrooxidans* cells on solid Surfaces and its Effects on Iron Release from pyrite, 1984, *J. Gen. Appl. Microbiol.*, 30, 63-67).

Es wird angenommen, daß diese Substanzen - hauptsächlich Tenside oder Polysaccharide sowie Peptide oder Proteine - den Kontakt zwischen den Bakterien und dem Sulfid verbessern und so der Angriff der Bakterien erleichtert wird.

Die verwendeten Tenside haben allerdings den Nachteil, daß sie biologisch nicht oder nur schwer abbaubar sind und keine umweltschonenden Substanzen darstellen. Peptide und Proteine als grenzflächenaktive Verbindungen zeigen umstrittene Wirkungen beim Laugungsverfahren.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein effektives Laugungsverfahren mit verbesserter Auflösungsrate zur Verfügung zu stellen, bei dem keine umweltschädigenden Zusätze verwendet werden.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß der bakterielle Angriff der *Thiobacillus*-Spezies auf die sulfidhaltigen Materialien stark beschleunigt werden kann, wenn der wäßrigen Laugungsflüssigkeit eine Aminosäure ausgewählt aus Cystein, Methionin oder deren Derivaten oder ein Gemisch dieser Verbindungen in niedriger Konzentration zugesetzt wird.

Als Derivate, die im erfindungsgemäßen Laugungsverfahren eingesetzt werden können, kommen insbesondere das Homocystein und Amide oder Ester vom Cystein, Methionin oder Homocystein in Frage. Das Homocystein ist ein Abkömmling des Methionins, bei dem die Methylgruppe an Schwefel durch Wasserstoff ersetzt ist, so daß das Homocystein ebenso wie das Cystein eine Sulfhydrylgruppe aufweist. Erfindungsgemäß können sowohl die Racemate als auch die optische aktiven Formen der Aminosäuren zur Anwendung kommen.

Es hat sich gezeigt, daß eine optimale Wirkung dann erreicht wird, wenn die Konzentration der zugesetzten Aminosäure(n) oder deren Derivate in der wäßrigen Laugungsflüssigkeit klein ist und insbesondere $8*10^{-3}$ M nicht überschreitet. Besonders bevorzugt sind Konzentrationen von $8*10^{-4}$ bis $8*10^{-5}$ M. Der pH-Wert der Laugungsflüssigkeit wird auf 1,0-4,0 eingestellt, vorzugsweise auf 1,5-2,0 und besonders bevorzugt auf 1,6. Die Einstellung erfolgt mittels geeigneter Pufferlösungen, beispielsweise dem Tuovinen-Puffer (Arch. Mikrobiol. 88, 285-298 (1973)).

Für die Durchführung des Laugungsverfahrens gibt es erfindungsgemäß zwei Möglichkeiten. Zum einen kann die Laugungsflüssigkeit sowohl die *Thiobacillus*-Species als auch die schwefelhaltigen Aminosäuren bzw. deren Derivate beinhalten. Diese Ausführungsform ist bevorzugt. Alternativ ist es auch möglich, daß als Laugungsflüssigkeit lediglich die verdünnte Aminosäurelösung dient und die Thiobacillen erst der ablaufenden und rezyklierten Flüssigkeit (z. B. außerhalb der Halde) zugefügt werden. Von diesen beiden Möglichkeiten unberührt bleiben die dem Fachmann gut bekannten prinzipiellen Methoden der Erzlaugung, die Hang-, Halden- oder in-situ-Laugung. Das erfindungsgemäße Verfahren ist auf alle drei Erzlaugungsverfahren in der Praxis anwendbar.

Als *Thiobacillus*-Species ist erfindungsgemäß *T. ferrooxidans* bevorzugt. Dieser Stamm ist acidophil und kommt in sauren Wässern von Erzbergwerken vor. Detaillierte Untersuchungen zum Wachstum dieses Stammes sind ebenfalls in Arch. Mikrobiol. 88, 285-298 (1973) von Tuovinen O.H. et al. beschrieben.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren steht damit eine effektive Methode zur Erzlaugung, insbesondere von Pyrit, zur Verfügung, die im Gegensatz zu den jetzigen Methoden, wie beispielsweise der Cyanidlaugung, keine Gefahr für das ökologische Gleichgewicht der Umgebung bedeutet. Die erfindungsgemäß eingesetzten Aminosäuren und ihre Derivate sind umweltschonende und billige Ausgangsprodukte. Sie werden in sehr geringen Konzentrationen eingesetzt und bewirken eine wesentliche Verbesserung der bakteriellen Auflösung von metallischen Sulfiden (z. B. FeS_2). Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt somit beispielsweise eine Beschleunigung der mikrobiellen Kupfer- oder Goldgewinnung aus Pyriterzen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die neue Verwendung von schwefelhaltigen Aminosäuren, deren Derivaten oder deren Gemischen bei der mikrobiellen Laugung von sulfidhaltigen Materialien, insbesondere von Sulfiderzen.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

Präparation von Pyritschichten mittels Niederdruck-MOCVD-Anlage (Metal Organic Chemical Vapor Deposition)

Bei der metallorganischen chemischen Gasphasenabscheidung (MOCVD) handelt es sich um ein Verfahren zur Präparation von dünnen Polykristallen und epitaktischen Schichten. Dabei werden die Schichten aus der Gasphase abgeschieden. Als Ausgangsstoffe (Precursoren) dienen meist metallorganische Verbindungen. Der Abscheidevorgang läuft wie folgt ab: Ein Trägergas wird durch sogenannte Bubbler geleitet. Im Bubbler befinden sich die metallorganischen Verbindungen in flüssiger oder fester Form. Die Ausgangsstoffe werden dadurch in das Trägergas aufgenommen. Das Trägergas transportiert die Ausgangsverbindungen an einem geheizten Substrat vorbei. Die Ausgangsverbindungen enthalten die Elemente, mit denen die Schicht gebildet werden soll. In einer Reaktion zersetzen sich die Verbindungen über der Substratoberfläche. Dadurch werden die zur Schichtbildung beitragenden Elemente freigesetzt. Diese lagern sich an der Substratoberfläche an und bilden somit die Schicht. Die überschüssigen Zerfallsprodukte werden mit dem Trägergas der Abluft zugeführt. Für das vorliegende

Beispiel wurden die Pyritschichten mit der MOCVD-Anlage präpariert wie sie in „Solar Energy Materials and Solar Cells" 1993, 29, 289-370 beschrieben ist. Als geeigneter Schwefelprecursor wurde elementarer Schwefel verwendet. Als Eisenprecursor wurde zur Präparation von Pyrit Eisenpentacarbonyl [$Fe(CO)_5$] verwendet.

Beispiel 2:

Beschleunigung der bakteriellen Auflösung der Pyritschichten mit Thiobacillus ferrooxidans in Gegenwart von Cystein

Jeweils 1 cm^2 der gemäß Beispiel 1 unter Verwendung von elementarem Schwefel als Precursor präparierten Pyritschichten von 100 nm Dicke (als S^0-FeS_2 bezeichnet) wurden in einer in-situ Pyrit-Kulturkammer mit je 300 µl der wäßrigen Lösungen bzw. Suspensionen aus *Thiobacillus ferrooxidans*-Zellen und Cystein in Konzentrationen von $8*10^{-2}$ bis $8*10^{-5}$ M versetzt. Der pH-Wert der Lösungen wurde mittels Tuovinen-Puffer auf 1,6 eingestellt (für 1 Liter : KH_2PO_4 = 0,4 g, $MgSO_4 * 7 H_2O$ = 0,4 g, $(NH_4)_2SO_4$ =0,4 g, $FeSO_4 * 7 H_2O$ = 33,3 g, ohne Zugabe von Eisen(II)) [vgl. Tuovinen und Kelly in „Arch. Mikrobiol. 88, 285-298 (1973)"].

In Abb. 1 ist der Pyritkorrosionsgrad (oder die Auflöungsrate) in [%] in Abhängigkeit von der Zeit in [Tagen] für die verschiedenen Lösungen aufgetragen. Es wird deutlich, daß die bakterielle Pyritauflösungsrate bei Anwesenheit einer schwefelhaltigen Aminosäure in Konzentrationen unter $8*10^{-3}$ M stark beschleunigt wird. Bei Konzentrationen von $8*10^{-4}$ M und $8*10^{-5}$ M Cystein in der Lösung tritt keine lag-Phase mehr ein und bereits nach 10-11 Tagen wird ein Pyritkorrosionsgrad von 100 % erreicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur mikrobiellen Laugung von sulfidhaltigen Materialien unter Verwendung von Mikroorganismen der Gattung *Thiobacillus*,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Laugungsflüssigkeit eine Aminosäure ausgewählt aus Cystein, Methionin oder deren Derivaten oder ein Gemisch dieser Verbindungen enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Laugungsflüssigkeit sowohl die Mikroorganismen der Gattung *Thiobacillus* als auch die Aminosäure oder deren Derivate oder ein Gemisch dieser Verbindungen enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Laugungsflüssigkeit die Aminosäure oder deren Derivate oder ein Gemisch dieser Verbindungen enthält und die Mikroorganismen der Gattung *Thiobacillus* der ablaufenden Flüssigkeit zugefügt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Konzentration der Aminosäure, des Aminosäure-Derivates oder des Gemisches in der wäßrigen Laugungsflüssigkeit $\leq 8*10^{-3}$ M ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Laugungsflüssigkeit auf 1 bis 4 eingestellt wird, bevorzugt auf 1,5 bis 2,0.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als *Thiobacillus*-Species *T. ferrooxidans* eingesetzt wird.

7. Verwendung einer Aminosäure ausgewählt aus Cystein, Methionin oder deren Derivaten oder einem Gemisch dieser Verbindungen bei der mikrobiellen Laugung sulfidhaltiger Materialien.

8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die sulfidhaltigen Materialien Sulfiderze sind, vorzugsweise Pyrit.

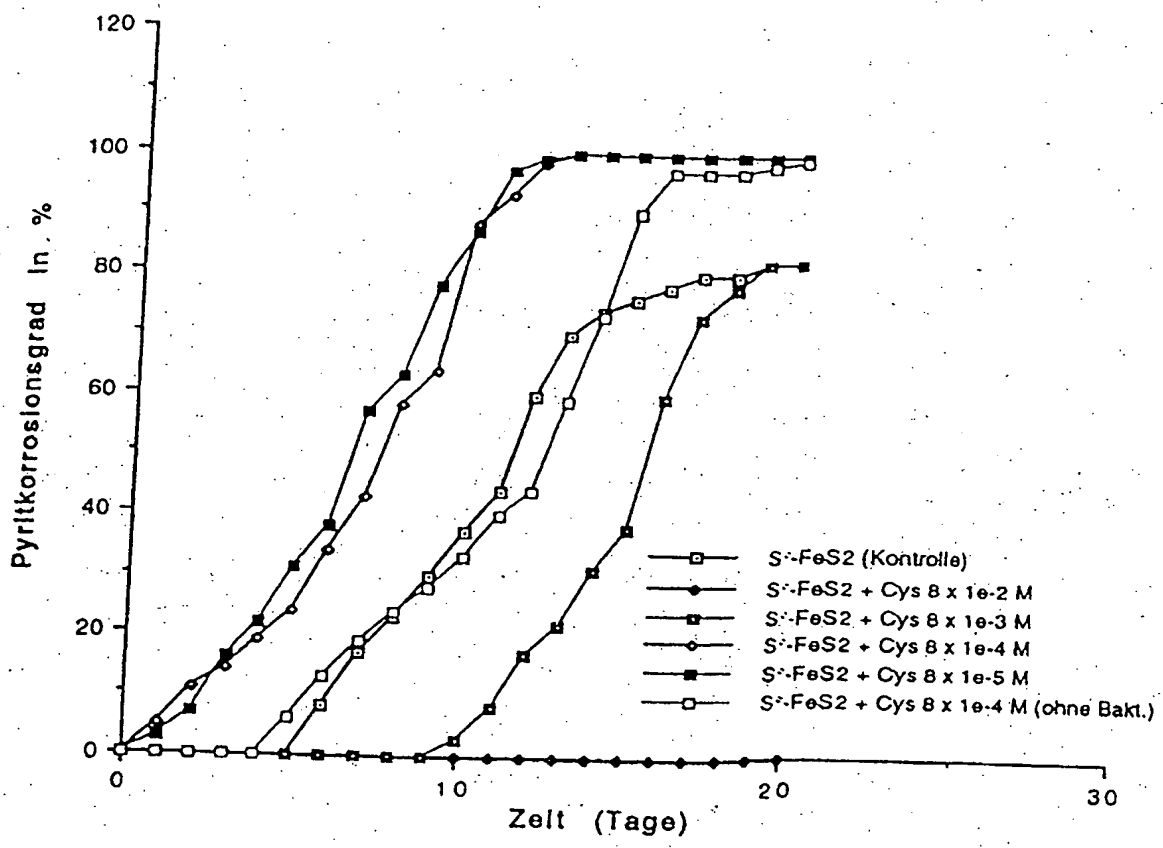


Abb. 1: Beziehung zwischen bakterieller Pyritkorrosion, Cysteinkonzentration und Zeit der Exposition.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte ional Application No
PCT/EP 99/05272

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C22B3/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C22B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 829 964 A (ZIMMERLEY ET AL.) 8 April 1958 (1958-04-08) cited in the application the whole document	1-8
A	TUOVINEN O.H. ET AL.: "The uptake and assimilation of sulphate by Thiobacillus ferrooxidans" ARCHIEVES OF MICROBIOLOGY, vol. 105, no. 2, 27 October 1975 (1975-10-27), pages 123-127, XP002123627 page 124, column 2, line 40 - line 43	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 November 1999	10/12/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Schönwasser, D

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int tional Application No
PCT/EP 99/05272

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2829964 A	08-04-1958	NONE	